This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent Number:

JP9161844

Publication date:

1997-06-20

Inventor(s):

UEHARA MAYUMI; YAMAZAKI MIKIYA; NOMA TOSHIYUKI; NISHIO KOJI

Applicant(s)::

SANYO ELECTRIC CO LTD

Requested Patent:

JP9161844

Application Number: JP19950338167 19951130

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower interface energy between a nonaqueous electrolyte and an electrode, to improve load and electric discharge characteristics, by adding a specific nonionic interface active agent to the solvent of a nonageous electrolyte.

SOLUTION: Solute such as LiPF6, LiBF4, LiCF3, and a nonionic interface active agent of 1× 10<-5> -3× 10<-1> mol/l having an HLB value of 15 or less are added to the solvent of a nonaqueous electrolyte to obtain a nonaqueous electrolyte. A separator 3 is interposed between positive and negative electrodes 1 and 2 to be spirally wound to be housed in a battery can 4. The nonaqueous electrolyte is injected into the battery can 4 to seal the battery can 4, and the positive electrode 1 is connected to a positive electrode external terminal 6 via a positive electrode lead 4, and also the negative electrode 2 is connected to the battery can 4 via a negative electrode lead 7.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-161844

(43)公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 8 頁)

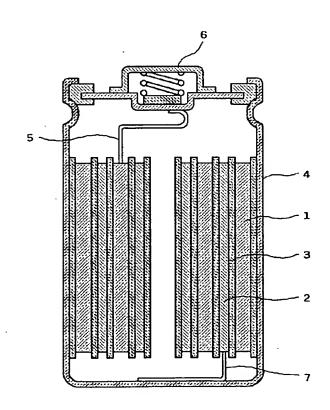
(21)出願番号	特願平7-338167	(71)出顧人	000001889 三洋電機株式会社
(22)出顧日	平成7年(1995)11月30日	(72)発明者	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
		(72)発明者	洋電機株式会社内 山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
		(72)発明者	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
		(74)代理人	洋電機株式会社内 弁理士 松川 克明 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液と各電極間の界面エネルギーを低 下させてその界面におけるリチウムイオン等のイオンの 拡散性を高め、負荷特性が高くて、大電流での放電特性 が良好であり、大電流を必要とする機器にも好適に利用 できる非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極1と負極2と非水電解液を備えた非 水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒 に、HLB値が15以下の非イオン系界面活性剤を1× 10⁻⁵~3×10⁻¹mol/1の範囲で添加させるよう にした。



2 ページ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解液を備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒に、 $HLB値が15以下の非イオン系界面活性剤を<math>1\times10$ -5~ $3\times10^{-1}mo1/1$ の範囲で添加させたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質電池において、前記の非水電解液における溶媒に対して、溶質として $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3$ SO_3 から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を加えたことを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と負極と非水電解液を備えた非水電解質電池に係り、特に、非水電解液と各電極との間の界面エネルギーが低く、イオンの拡散性に優れ負荷特性の良い非水電解質電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、高出力,高エネルギー密度の新型二次電池の1つとして、電解液に非水電解液を用い、リチウム等の酸化還元を利用して放電及び充電を行なうようにした非水電解質電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質電池においては、一般にその正極や負極と非水電解液との間の界面エネルギーが高く、この界面におけるリチウムイオン等のイオンの拡散性が悪くなって負荷特性が低くなり、大電流での放電特性が悪く、大電流を必要とする機器への利用に問題があった。

【0004】このため、近年においては、特開昭63-236258号公報や特開平5-335018号公報等に示されるように、正極や負極の中に界面活性剤を加えるようにしたものが開示された。

【0005】しかし、このように正極や負極の中に界面活性剤を加えると、これらの電極における体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が低下して、充放電特性が悪くなるという問題があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と負極と非水電解液を備えた非水電解質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、非水電解液と各電極間の界面エネルギーを低下させてその界面におけるリチウムイオン等のイオンの拡散性を高め、負荷特性が高くて、大電流での放電特性が良好であり、大電流を必要とする機器にも好適に利用できると共に、エネルギー密度が低下するということもなく、充放電特性に優れた非水電解質電池を提供することを課題とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】この発明においては、上

記のような課題を解決するため、正極と負極と非水電解液を備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒に、HLB値が15以下の非イオン系界面活性剤を $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}$ mo1/1の範囲で添加させるようにしたのである。

【0008】そして、この発明における非水電解質電池のように、その非水電解液における溶媒に、HLB値が15以下の非イオン系界面活性剤を $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}$ mol/1加えると、この非イオン系界面活性剤によって非水電解液と各電極との間の界面エネルギーが低下し、この界面におけるリチウムイオン等のイオンの拡散性が高まり、負荷特性が向上して大電流での放電特性がよくなり、大電流を必要とする機器にも好適に利用される非水電解質電池が得られるようになる。

【0009】ここで、上記の非水電解液の溶媒に加える非イオン系界面活性剤として、そのHLB値が15以下のものを用いるようにしたのは、HLB値がこれより高いものを用いると、この界面活性剤が充放電時等において分解して、負荷特性を向上させることができなくなるためであり、好ましくは、HLB値が6以下の非イオン系界面活性剤を用いることが好ましい。

【0010】そして、上記のようなHLB値が15以下の非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシェチレンノニルフェニルエーテルであってオキシエチレンの数が $1\sim15$ のもの、ポリオキシエチレン(8)ドデシルエーテル、ソルビタンモノステアレート、ステアリン酸モノグリセリド等を使用することができる。

【0011】また、このような非イオン系界面活性剤を溶媒に添加するにあたり、その添加量を $1\times10^{-5}\sim3$ $\times10^{-1}$ mol/1にしたのは、その量が 1×10^{-5} mol/1より少ないと、この非イオン系界面活性剤による界面エネルギーの低下が十分に行なえず、負荷特性を十分に向上することができなくなる一方、その量が 3×10^{-1} mol/1より多くなると、この非イオン系界面活性剤によって非水電解液の粘度が高くなり、この非水電解液におけるリチウムイオン等のイオン導電率が低くなってイオンの拡散速度が低下し、これにより非水電解質電池の内部抵抗が増加して、負荷特性が悪くなるためである。

【0012】そして、上記のような非イオン系界面活性 剤を添加させる非水電解液の溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ケーブ チロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホ キシド、アセトニトリル、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート等の公知の有機溶媒を使用することができる。

【0013】また、リチウムを活物質として利用する場合に、非水電解液における上記の溶媒に加える溶質としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム $LiCF_3SO_3$, ヘキサフルオロリン酸リチウム Li

3 ペーシ

 PF_6 ,テトラフルオロホウ酸リチウム $LiBF_4$,過塩素酸リチウム $LiClO_4$,トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムLiN (CF_3SO_2) $_2$ 等の公知のリチウム化合物をを使用することができ、非水電解質電池の負荷特性を向上させる点からは、この溶質の中でも $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ を、特に $LiPF_6$ を使用することが好ましい。

【0014】また、上記のようにリチウムを活物質として利用する場合、その正極材料としては、リチウムの吸蔵,放出が可能な金属化合物を用いることができ、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブの少なくとも1種を含む遷移金属酸化物等を使用することができ、また負極材料としては、金属リチウムやリチウムの吸蔵,放出が可能な合金、酸化物及びカーボン材料等を使用することができる。

[0015]

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係る非水電解質電池が負荷特性等の点で優れていることを明らかにする。但し、この発明における非水電解質電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0016】(実施例1~3及び比較例1~3)これらの実施例1~3及び比較例1~3においては、正極と負極とを下記のようにして作製すると共に、非水電解液を下記のようにして調製し、図1に示すような直径14mm,高さ50mmの円筒型になった非水電解質電池を得るようにした。

【0018】 [負極の作製] 負極を作製するにあたっては、その活物質として天然黒鉛粉末を使用し、この天然 黒鉛粉末95重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリ デン5重量部とをN-メチルピロリドン溶媒に加え、これらを混練してスラリーを調製した。そして、このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で2時間真空乾燥させて負極を作製した。

【0019】 [非水電解液の調製] 非水電解液を調製するにあたっては、その溶媒にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1の割合で混合させた混合溶媒を使用し、実施例1~3及び比較例2,3においては、この混合溶媒に対してHLB値が12.7のポリオキシエチレン(8)ドデシルエーテル $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_8$ Hからなる非イオン系界面活性剤を下記の表1に示す割合で添加させる一方、比較例1においては、このような界面活性剤を加えないようにした。そして、これらの溶媒に溶質として $LiPF_6$ を1mol/1の割合で溶解させて各非水電解液を調製した。

【0020】 [電池の作製] そして、これらの実施例1~3及び比較例1~3においては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間にセパレータ3としてリチウムイオン透過性のポリプロビレン製の微多孔膜を介在させて、これらをスパイラル状に巻き、これを電池缶4内に収容させた後、各電池缶4内に上記の各非水電解液を注液して封口させ、上記の正極1を正極リード5を介して正極外部端子6に接続させる一方、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させて、各非水電解質電池を作製した。

【0021】次に、上記のようにして作製した実施例1~3及び比較例1~3の各非水電解質電池について、それぞれ1時間率で4.2Vまで充電した後、1時間率で2.75Vまで放電し、これらの各非水電解質電池における低率電池容量を求める一方、1時間率で4.2Vまで充電した後、5時間率で2.75Vまで放電して各非水電解質電池における高率電池容量を求め、これらの結果から下記の式(1)に従って各非水電解質電池における負荷特性を求め、その結果を下記の表1に合わせて示した。

負荷特性=高率電池容量/低率電池容量 (1) 【0022】

【表1】

	界面活性剤の添加量(m o 1/1)	負荷特性	
実施例1	1×10 ⁻⁵	0. 90	
実施例2	1×10 ⁻³	0. 92	
実施例3	3×10 ⁻¹	0.88	
比較例1	0	0.80	
比較例 2	5 × 1 0 ⁻⁶	0.80	
比較例3	3. 5×10 ⁻¹	0.75	

【0023】この結果から明らかなように、溶媒に対してHLB値が12.7のポリオキシエチレン(8)ドデシルエーテルからなる界面活性剤を $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}mo1/1$ の範囲で加えた実施例 $1\sim3$ の各非水電解質電池は、このような界面活性剤を加えなかった比較例1の非水電解質電池や、また比較例2や比較例3の非水電解質電池のように、この界面活性剤の量が $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}mo1/1$ の範囲より少なかったり、多かったりしたものに比べて、何れも負荷特性が高くなって、大電流での放電特性が著しく向上しており、大電流が必要な機器等に対して好適に使用できるようになっていた。

【0024】(実施例4~6及び比較例4,5)これらの実施例4~6及び比較例4,5においては、上記実施例1~3及び比較例1~3の場合と、非水電解液の混合溶媒に対して加える界面活性剤だけを変更させ、これらの実施例及び比較例においては、下記の化1に示すHLB値が12.4のポリオキシエチレン(8)ノニルフェニルエーテルを下記の表2に示す割合で添加させ、それ以外については、上記の場合と同様にして図1に示すような円筒型になった非水電解質電池を作製した。

【0025】 【化1】

【0026】そして、これらの実施例4~6及び比較例4,5の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を表2に合わせて

示した。 【0027】 【表2】

	界面活性剤の添加量(mol/1)	負荷特性
実施例4	1×10 ⁻⁵	0. 90
実施例 5	1×10 ⁻³	0.93
実施例 6	3×10 ⁻¹	0.88
比較例4	5 × 1 0 ⁻⁶	0.80
比較例5	3. 5×10 ⁻¹	0.80

【0028】この結果から明らかなように、この場合も前記の場合と同様に、溶媒に対してHLB値が12.4の界面活性剤を $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}$ mo1/1の範囲で加えた実施例 $4\sim6$ の各非水電解質電池は、比較例

4,5のように界面活性剤の量が上記の範囲より少ない 非水電解質電池や、多い非水電解質電池に比べて、何れ も負荷特性が高く、大電流での放電特性が著しく向上し ており、大電流が必要な機器等に対して好適に使用でき るようになっていた。

【0029】(実施例7~9及び比較例6,7)これらの実施例7~9及び比較例6,7においても、上記の場合と非水電解液の混合溶媒に対して加える界面活性剤だけを変更させ、これらの実施例及び比較例においては、下記の化2に示すHLB値が4.7のソルビタンモノステアレートを下記の表3に示す割合で添加させ、それ以外については、上記の場合と同様にして図1に示す円筒型になった非水電解質電池を作製した。

[0030] [化2]

【0031】そして、これらの実施例7~9及び比較例6,7の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を表3に合わせて示した。

[0032]

【表3】

	界面括性剤の添加量(mo1/1)	負荷特性		
実施例7	1 × 1 0 ⁻⁵	0.96		
実施例8	1×10 ⁻³	0.98		
実施例 9	3 × 1 0 ⁻¹	0.96		
比較例 6	5 × 1 0 ⁻⁶	0.80		
比較例7	3. 5×10 ⁻¹	0.81		

【0033】この結果から明らかなように、この場合も前記の場合と同様に、溶媒に対してHLB値が4.7の界面活性剤を1×10⁻⁵~3×10⁻¹mol/1の範囲で加えた実施例7~9の各非水電解質電池は、比較例6,7のように界面活性剤の量が上記の範囲より少ない非水電解質電池や、多い非水電解質電池に比べて、何れも負荷特性が高くなって、大電流での放電特性が著しく向上しており、大電流が必要な機器等に対して好適に使用できるようになっており、またHLB値が6以上の界面活性剤を使用した上記実施例1~6の各非水電解質電池に比べてもその負荷特性が向上していた。

【0034】(実施例10~12及び比較例8,9)これらの実施例10~12及び比較例8,9においても、

上記の場合と非水電解液の混合溶媒に対して加える界面活性剤だけを変更させ、これらの実施例及び比較例においては、HLB値が3.8のステアリン酸モノグリセリド $C_{17}H_{25}COOCH_2$ CH (OH) CH (OH) を下記の表4に示す割合で添加させ、それ以外については、上記の場合と同様にして図1に示す円筒型になった非水電解質電池を作製した。

【0035】そして、これらの実施例10~12及び比較例8,9の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を表4に合わせて示した。

[0036]

【表4】

	界面活性剤の添加量(m o 1/1)	負荷特性	
実施例10	1×10 ⁻⁵	0.96	
実施例11	1×10 ⁻³	0.98	
実施例12	3 × 1 0 ⁻¹	0.97	
比較例8	5 × 1 0 ⁻⁶	0.80	
比較例9	3. 5×10 ⁻¹	0.81	

【0037】この結果から明らかなように、この場合も前記の場合と同様に、溶媒に対してHLB値が3.80界面活性剤を $1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}$ mol/1の範囲で加えた実施例 $10\sim12$ の各非水電解質電池は、比較例 8, 9 のように界面活性剤の量が上記の範囲より少ない非水電解質電池や、多い非水電解質電池に比べて、何れも負荷特性が高くなって、大電流での放電特性が著しく向上しており、大電流が必要な機器等に対して好適に使用できるようになっており、またHLB値が 6以上の界面活性剤を使用した上記実施例 $1\sim6$ のものに比べてもその負荷特性が向上していた。

【0038】(比較例10~14)これらの比較例10 ~14においても、上記の場合と非水電解液の混合溶媒 に対して加える界面活性剤だけを変更させ、これらの比較例においては、HLB値が15より高い15.8になったポリオキシエチレン(20)ドデシルエーテル C_{12} H_{25} -O-(CH_2 CH_2 O) $_{20}$ Hを下記の表5に示す割合で添加させ、それ以外については、上記の場合と同様にして図1に示す円筒型になった非水電解質電池を作製した。

【0039】そして、これらの比較例10~14の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を表5に合わせて示した。

[0040]

【表5】

	界面活性剤の添加量(mo1/1)	負荷特性	
比較例10	5 × 1 0 ⁻⁶	0.80	
比較例11	1×10 ⁻⁶	0.80	
比較例12	1×10 ⁻³	0.78	
比較例13	3×10 ⁻¹	0.75	
比較例14	3. 5×10 ⁻¹	0.68	

【0041】この結果から、これらの比較例においては、HLB値が15より高い15.8の界面活性剤を使用したため、この界面活性剤を添加させる割合を 1×1 0-5 $\sim3\times10^{-1}$ mol/1の範囲にしても、上記の各実施例の非水電解質電池に比べて何れも負荷特性が劣っていた。

【0042】(実施例13~18及び比較例15~17) これらの実施例13~18及び比較例15~17においても、前記の場合と非水電解液の混合溶媒に対して加える界面活性剤だけを変更させ、これらの実施例及び

比較例においては、界面活性剤として、下記の化3に示す一般式で表わされるポリオキシエチレン(n)ノニルフェニルエーテルを前記の混合溶媒に対して 1×10^{-3} mol/1添加させると共に、下記の表6に示すように、ポリオキシエチレンにおけるnの値を変更させてH L B 値を変化させた各界面活性剤を用いるようにし、それ以外については、上記の場合と同様にして図1に示す円筒型になった非水電解質電池を作製した。

[0043]

【化3】

【0044】そして、これらの実施例13~18及び比較例15~17の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を下記の

表 6 に合わせて示した。 【 0 0 4 5 】 【 表 6 】

実施例	n値	HLB値	負荷特性	比較例	n値	HLB値	負荷特性
13	1	3. 3	0.98	15	20	15.8	0.78
14	2	5. 7	0.98	16	3 0	17. 1	0.75
15	5	10.2	0. 93	17	50	18.2	0.70
16	8	12.4	0.93				
17	10	13.3	0.93				
18	1 5	14.9	0.93				

【0046】この結果から明らかなように、非水電解液の溶媒にHLB値が15以下の界面活性剤を加えた実施例13~18の各非水電解質電池は、HLB値が15より大きい界面活性剤を加えた比較例15~17の各非水電解質電池に比べて、負荷特性が高くなって、大電流での放電特性が著しく向上しており、大電流が必要な機器等に対して好適に使用できるようになっていた。

【0047】(実施例19~24)これらの実施例における非水電解質電池においては、前記の非水電解液における混合溶媒に対して、界面活性剤としてHLB値が

5. 7になった下記の化 4に示すポリオキシエチレン (2) ノニルフェニルエーテルを 1×10^{-3} mol/1 の割合で加えると共に、このような界面活性剤を加えた混合溶媒に対して添加させる溶質の種類を下記の表 7に示すように変更させ、これらの溶質をそれぞれ 1 mol/1 の割合で溶かして非水電解液を調製し、それ以外については、前記の各場合と同様にして図 1 に示す円筒型になった非水電解質電池を作製した。

[0048]

【化4】

【0049】そして、これらの実施例19~24の各非水電解質電池についても、上記の場合と同様にして負荷特性を測定し、その結果を下記の表7に合わせて示した。

【0050】 【表7】

	溶質の種類	負荷特性	
実施例19	LiPF ₆	0. 98	
実施例20	LiBF4	0. 95	
実施例21	LiCF ₃ SO ₈	0. 95	
実施例22	Lin (CF ₃ SO ₂) 2	0.90	
実施例23	LiC (CF ₃ SO ₂);	0. 90	
実施例2/1	LiClO.	0.90	

【0051】この結果から明らかなように、これらの実

施例の各非水電解質電池は何れも高い負荷特性を示しており、これらの溶質の中でも $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ を用いた場合、特に、 $LiPF_6$ を用いた場合には、負荷特性がより向上されており、より大電流での充放電に適し、大電流が必要な機器等に対して好適に使用できるようになっていた。

[0052]

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質電池においては、その非水電解液の溶媒に、 $HLB値が15以下の非イオン系界面活性剤を<math>1\times10^{-5}\sim3\times10^{-1}mo1/1$ 加えるようにしたため、正極や負極の中に界面活性剤を加えた場合のように電極における体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が低下す

るということがなく、この非イオン系界面活性剤によって非水電解液と各電極との間の界面エネルギーが低下してリチウムイオン等のイオンの拡散性が高まり、負荷特性が良好で大電流での放電特性が良く、大電流を必要とする機器にも好適に利用できる非水電解質電池が得られた。

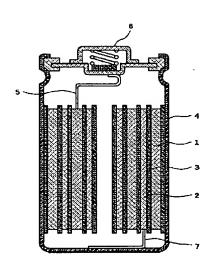
【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例及び各比較例における非水電解質電池 の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内